

**POWDER MATERIAL FOR THERMAL SPRAYING EXCELLENT IN MOLTEN METAL RESISTANCE AND SPRAYED DEPOSIT USING SAME**

**Patent number:** JP5033113  
**Publication date:** 1993-02-09  
**Inventor:** HARADA YOSHIO; others: 02  
**Applicant:** TOCALO CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** C23C4/04; C22C29/06; C22C29/14  
- **europaean:**  
**Application number:** JP19910213143 19910731  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP5033113**

**PURPOSE:**To provide a powder material for thermal spraying advantageously suited for forming a sprayed deposit excellent in durability to molten metal, such as molten zinc, and the sprayed deposit.

**CONSTITUTION:**An aluminum-iron alloy or aluminum-iron-zinc alloy is added to a powder material for non-oxide type ceramics thermal spraying or a powder material for cermet thermal spraying prepared by using the above powder material as principal component and further mixing metals. In a sprayed deposit formed by using the above thermal spraying material where the aluminum-iron alloy or aluminum-iron-zinc alloy is added, the diffusion velocity, e.g. of zinc in molten zinc can extremely be decreased by means of the aluminum alloy in a film surface layer and grain boundaries and the service life in molten zinc can be prolonged.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-33113

(43) 公開日 平成5年(1993)2月9日

(51) IntCl. <sup>5</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 4/04		6919-4K		
C 2 2 C 29/06		7217-4K		
29/14		7217-4K		

審査請求 未請求 請求項の数5(全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平3-213143	(71) 出願人	000109875 トーカロ株式会社 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目13番4号
(22) 出願日	平成3年(1991)7月31日	(72) 発明者	原田 良夫 兵庫県明石市大久保町高丘1丁目8番18号
		(72) 発明者	谷 和美 兵庫県西宮市大社町3番53-201号
		(72) 発明者	小林 圭史 兵庫県揖保郡新宮町557番地の5
		(74) 代理人	弁理士 小川 順三 (外1名)

(54) 【発明の名称】 耐溶融金属性に優れる溶射用粉末材料とその溶射皮膜

(57) 【要約】

【目的】 溶融亜鉛などの溶融金属に対する耐久性に優れる溶射皮膜の形成に有利に適合する溶射用粉末材料およびその溶射皮膜を提供する。

【構成】 非酸化物系セラミックス溶射用粉末材料、またはこれを主成分として他に金属を混合してなるサーメット溶射用粉末材料に、アルミニウム-鉄合金またはアルミニウム-鉄-亜鉛合金を添加する。このアルミニウム-鉄合金またはアルミニウム-鉄-亜鉛合金を添加した上記溶射用材料を用いて形成した溶射皮膜は、膜表面および粒界のアルミニウム合金により、例えば溶融亜鉛中における亜鉛の拡散速度を極端に低下することができ、溶融亜鉛中での使用寿命を延長できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非酸化物系セラミックスまたは非酸化物系サーメットからなるマトリックス中に、アルミニウム-鉄合金またはアルミニウム-鉄-亜鉛合金のいずれか1つを添加分散させてなる耐溶融金属性に優れる溶射用粉末材料。

【請求項2】 アルミニウム-鉄合金またはアルミニウム-鉄-亜鉛合金の添加量は、マトリックス 100重量部に対してアルミニウム量が 0.1~20重量部となる量を添加する請求項1に記載の溶射用粉末材料。

【請求項3】 マトリックスを構成する非酸化物系セラミックスは、WC、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、TiC、W<sub>2</sub>TiC<sub>3</sub>、B<sub>4</sub>C、NbCおよびZrCのうちから選ばれるいずれか1種以上のものからなる炭化物、TiB<sub>2</sub>、CrB<sub>2</sub>およびZrB<sub>2</sub>のうちから選ばれるいずれか1種以上のものからなる硼化物である請求項1または2に記載の溶射用粉末材料。

【請求項4】 マトリックスを構成する非酸化物系サーメットは、炭化物または硼化物中に、Co、Ni、FeおよびCrのうちから選ばれる1種または2種以上を含有したものである請求項3に記載の溶射用粉末材料。

【請求項5】 溶融金属の接触下で使用される基材表面に、請求項1~4のいずれか1つに記載の溶射用粉末材料を溶射被覆して形成される耐溶融金属性に優れる溶射皮膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、溶融金属、例えば溶融亜鉛、溶融亜鉛-アルミニウムに対する耐久性、すなわち耐溶融金属性が要求される溶融めっき装置やそれらの部品の表面に被覆して用いる溶射用粉末材料およびこの材料を溶射して得られる溶射皮膜に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 さて、自動車用鋼板や土木、建築用鋼材、あるいは家電装置などの耐熱、耐食材として用いられている溶融亜鉛めっき鋼板などは、大部分、図1に示すような連続溶融亜鉛めっき処理によって製造されている。この溶融亜鉛めっき処理装置には、めっき浴1中に浸漬されるシンクロール2、めっき浴中の表面近傍に配設されるサポートロール3およびこれらのロールを通過した後のめっき鋼板4を案内するガイドロール5、鋼板に付着した過剰の亜鉛を窒素ガスで吹き飛ばすための噴射ノズル6などが配設されている。前記浴用部材というのは、めっき浴中に浸漬されるか、溶融亜鉛が飛散付着しやすい箇所に設置してあり、また溶融亜鉛が付着した高温の鋼板と接触するように使われるので、(1) 溶融亜鉛による侵食が起こり難いこと、(2) 通板材(鋼板)と接触しても摩耗しにくいこと、(3) 付着した溶融亜鉛の剥離ならびに保守点検が容易なこと、(4) ロールとしての寿命が長く低コストであること、そして、(5) 高温の

溶融亜鉛浴中に浸漬した際の熱衝撃によく耐えること、などの性能が要求される。

【0003】 ところで、従来使用されているめっき浴用ロールや軸受構成部品、例えばブッシュ、ベアリング、カラー、エンドボールなどの部品としては、(1) 表面にJIS H8303 (1976) 制定のCo基自溶合金を溶射したもの、(2) 特開昭61-117260号公報に開示のような、ZrO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からなるセラミックス皮膜を溶射形成したもの、(3) 特公昭58-37386号公報に開示のように、WC、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、TiC の一種または二種以上に対し、Ni、Siの如き熱間耐食性金属またはこれらの酸化物を共存させてなる0.1~2.4 mm厚さの皮膜を主として溶射法によって形成したもの、(4) さらに、発明者らが、特願昭63-49846号(特開平1-225761号公報)にて提案した、皮膜の気孔率を1.8%以下に制御したWC-Co系耐溶融亜鉛用溶射皮膜、などがある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 前述の例示から判るように、従来の溶融亜鉛めっき浴用部品の溶射皮膜についての研究課題というのは、主として、①耐溶融亜鉛性皮膜材料の開発、②皮膜の密着性向上、③皮膜の緻密性向上、④皮膜表面粗さの制御、などの皮膜自身の特性に限られていた。しかしながら、昨今の溶融亜鉛めっき鋼板の需要拡大に伴って、めっきプラントの稼働率の向上およびめっき鋼板の品質向上への要求は一層強くなり、耐溶融亜鉛性に対して優れた特性を示す材料の開発が望まれている。そこでこの発明の目的は、耐溶融金属性に優れた特性を示す溶射用粉末材料およびこの材料を用いた溶射皮膜を提供するところにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 上述した目的を実現すべく鋭意研究した結果、発明者らは、溶融亜鉛めっき浴中に浸漬した溶射皮膜の寿命は、皮膜中へ拡散浸透してくる溶融亜鉛の拡散速度に支配されること、および溶融亜鉛中に微量のアルミニウム、アルミニウム合金を添加すると亜鉛の拡散速度を甚だしく低下させること、を知見した。さらに、このようなアルミニウムあるいはその合金を添加した亜鉛浴中に浸漬した溶射皮膜の表面性状を調査したところ、浴中のアルミニウムが選択的に吸着(含有量が浴中の数倍から数百倍に達する)され、しかもこのことを通じて皮膜表層のアルミニウムあるいはその合金が、亜鉛の皮膜中拡散速度を甚だしく遅らせることも判った。

【0006】 この発明は、上述の如き知見に基づいて開発されたもので、溶射用材料、例えば非酸化物セラミックスや非酸化物系サーメットをマトリックスとする材料中に、アルミニウム-鉄合金またはアルミニウム-鉄-亜鉛合金のいずれか一方を含有させると、この材料を溶射して得られる溶射皮膜は、優れた耐溶融亜鉛性を発揮することに着目したものである。すなわちこの発明は、

3

非酸化物系セラミックスまたは同系のサーメットのいずれかで構成されるマトリックス中に、アルミニウム-鉄合金またはアルミニウム-鉄-亜鉛合金のいずれか1つを添加し、分散させてなる耐溶融金属性に優れた溶射用粉末材料、およびこの材料を溶射して形成される皮膜である。

【0007】

【作用】この発明における溶射用材料は、非酸化物系セラミックスまたはこれを主成分とするサーメットに対して、所定量のAlを添加するために、アルミニウム鉄合金またはアルミニウム-鉄-亜鉛合金の形態のものを添加したものである。まず、本発明にかかるこの溶射用材料において、非酸化物系セラミックスとそれを主成分とするサーメットを限定して用いる理由は、少なくとも酸化物系セラミックスについては、金属とのマッチングが悪いためである。すなわち、酸化物系セラミックスは、アルミニウム合金添加の効果に乏しいからである。また、金属系溶射用材料については、アルミニウム添加の効果は認められるものの、溶射して溶融亜鉛浴中で使用すると、亜鉛浴中へのアルミニウムの溶出現象によって、溶融亜鉛中のアルミニウムの量の制御が困難となるほか、亜鉛浴中に浮遊する亜鉛-鉄合金（通称ドロス）が皮膜に付着し、これがめっき鋼板の品質を低下させる原因となる。

【0008】上記非酸化物系セラミックスとしては、 $Cr_2C_3$ 、 $TiC$ 、 $ZrC$ 、 $WC$ 、 $WTiC_2$ 、 $B_4C$  および  $NbC$  の如き炭化物または  $CrB_2$ 、 $TiB_2$  および  $ZrB_2$  の如き硼化物などが有利に適合し、また、そのサーメットとしては、上記炭化物、硼化物に  $Co$ 、 $Ni$ 、 $Fe$  および  $Ni-Cr$  などを添加したものが用いられる。実際には、この非酸化物系サーメットに、所定量のアルミニウム-鉄合金またはアルミニウム-鉄-亜鉛合金を添加し、それらの混合粉末を溶射用材料として調整し、溶射して皮膜を形成する。

【0009】なお、上記の非酸化物系セラミックスやそれを主成分とするサーメットに、アルミニウム-鉄合金またはアルミニウム-鉄-亜鉛合金を添加する方法は、次の種々の手法による。

(1) ハロゲン化アルミニウムやハロゲン化鉄またはハロゲン化アルミニウム、ハロゲン化鉄、ハロゲン化亜鉛が混合した高温蒸気中に非酸化物系セラミックス粉末を曝露することによって、アルミニウム-鉄合金またはアルミニウム-鉄-亜鉛合金を粉末表面に析出させる（CVD法）。

(2) アルミニウム-鉄合金粉末またはアルミニウム-鉄-亜鉛合金粉末と酸化アルミニウムおよびハロゲン化合物などから構成される粉末中にセラミックス粉末を混合し、高温状態に保持した後、冷却し溶射用粉末を分別する（バックセメンテーション法）。

(3) アルミニウム-鉄合金またはアルミニウム-鉄-亜鉛合金を電子ビームで蒸気化し、非酸化物系セラミックス

4

ス粉末をこの環境に曝すことによって、粒子の表面にアルミニウム-鉄合金またはアルミニウム-鉄-亜鉛合金を蒸着させる（PVD法）。

(4) 非酸化物系セラミックスまたはサーメット粉末にアルミニウム-鉄合金またはアルミニウム-鉄-亜鉛合金粉末を加え、必要に応じ高分子バインダーを加えた後、これを攪拌して両者を機械的に結合させる（混合攪拌法）。

(5) 上記(4)の工程後、高温で加熱し、必要に応じ粉碎し溶射に適した粒度に調整する（混合加熱法、混合加熱粉砕法）。

【0010】以上のような方法によって調整した溶射用粉末材料を用いて、溶射法によって鋼部品の表面に皮膜を形成すると、その皮膜はアルミニウムを含む非酸化物系セラミックス皮膜または非酸化物系サーメット皮膜となる。このようなアルミニウムを含む溶射皮膜を溶融亜鉛中に浸漬させると、皮膜最上層部のアルミニウムは直ちに溶融亜鉛と反応し、一部は亜鉛浴中へ拡散して消耗するが、皮膜中の大部分のアルミニウムは侵入してきた亜鉛と合金化し、そのまま残留する。この合金の組成は、アルミニウム含有量が非常に多い亜鉛合金またはアルミニウム-鉄-亜鉛合金であるため、めっき浴の稼働温度（通常 470~480℃）よりはるかに高い融点を有することから、固体として存在し得る。そして、この高アルミニウム亜鉛合金またはアルミニウム-鉄-亜鉛合金が形成された皮膜中では、亜鉛の拡散速度が極端に低下するため、溶融亜鉛中における使用寿命は著しく延長されることとなる。

【0011】ここで、上記マトリックス中に添加して用いるアルミニウム-鉄合金またはアルミニウム-鉄-亜鉛合金の量は、添加するAl量によって決まるものである。すなわち、上記マトリックス 100重量部に対し、アルミニウム量が 0.1~20重量部となるように前記合金を添加する。この合金添加にあたって、マトリックス 100重量部に対し、1%以上に相当する量のAlを添加するとその効果が極めて顕著となり、マトリックスに対する相対量で20重量部まで含有させた場合には、その効果が持続的となるが、これ以上のアルミニウム相当量は亜鉛浴中への溶出量が多くなり、亜鉛浴の濃度管理が困難となる。従って、前記Al-Fe合金またはAl-Fe-Zn合金の添加量はマトリックス 100重量部に対しアルミニウムの添加量が 0.1~20重量部に相当する範囲とする。

【0012】このように少量のアルミニウムでも亜鉛の侵入速度を抑制し得る理由は、皮膜を構成する粒子の粒界にのみアルミニウムおよびその合金が存在すれば効果が得られるほか、非酸化物系セラミックスそのものも耐溶融亜鉛性に優れているため、この種皮膜の致命的欠陥となる貫通孔の発生を溶射用材料中のアルミニウムおよびその合金が防止する機能を発揮するからである。

【0013】また、アルミニウム-鉄-亜鉛合金を添加

5

した溶射材料を溶射して形成された皮膜では、すでにアルミニウム-鉄-亜鉛合金が皮膜内に存在する状態となっている。したがって、この皮膜を熔融亜鉛浴中へ浸漬すると、アルミニウム-鉄合金のみを添加した皮膜と同様の効果を発揮する。なお、アルミニウム-鉄-亜鉛合金の添加についても、アルミニウム含有量が高いほど良好な耐熔融亜鉛侵食性を発揮するが、少量でも例えば Al (3%) - Fe (20%) - Zn (77%) の合金を、WC (88%) - Co (12%) 組成のサーメット 100重量部に10重量部添加した皮膜を0.1%のアルミニウムを含む亜鉛浴中に浸漬すると、合金を添加しない皮膜と比べ亜鉛の侵入速度を20%前後に抑制できる。

【0014】このことから、アルミニウム-鉄-亜鉛合金を添加する場合でも、合金中に占めるアルミニウム含有量が、非酸化セラミックスまたは非酸化物系サーメット100重量部に対し0.1~20重量部の範囲であれば、十分な効果を発揮する。

【0015】なお、合金化させるアルミニウムの純度は、JIS H2102 (1968)に規定のアルミニウム地金の品位であれば特に問題はなく、また非酸化物系セラミックスに含まれている不純物の種類や量、また2種類以上の炭化物の共存についても、現状の市販品に含まれている程度、例えばWCについては遊離炭素3~8%、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 1~30%の範囲であれば使用することができ、これらの条件はこの発明で所期した目的に影響を与えるものでない。

【0016】一方、本発明の溶射用粉末材料の粒度も、従前の溶射用材料同様、5~10μm程度のものが使用できるが、好ましくは5~40μmのものが最適である。さ

6

らに本発明の溶射用粉末材料は、大気プラズマ溶射、実質的に酸素を含まない環境で施工可能な減圧プラズマ溶射をはじめ、可燃ガスを熱源とする各種フレーム溶射、爆発溶射などすべての溶射法に適用することができる。

【0017】

【実施例】

実施例1

サーメットとアルミニウム-鉄合金とを混合攪拌後に 680℃で2時間加熱して得た溶射用材料を用いて、構造用鋼棒 (直径12×長さ 200mm) に高速ガス炎溶射法によって厚さ 100μmの皮膜を形成した後、480℃に保持した亜鉛浴中に10日間浸漬し、その後、鋼棒を浴から引き上げて外観変化を観察した後、溶射皮膜を切断し、X線マイクロアナライザーによって、皮膜への亜鉛の侵入状況を観察した。なお、比較材として、炭化物サーメット材料、自溶合金 (JIS 8303 MSFCo1)およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の溶射用材料をそれぞれ用いて、100μm厚の溶射皮膜を同様に形成し、上記の試験を行った。この試験結果を、各溶射用材料の成分組成と併せて表1に示す。

【0018】なお、表1中の溶射用材料成分組成欄中の数字は、重量部を示し、例えばNo. 1の材料は、WC94%とCo6%の炭化物サーメット材料 100重量部に対し、AlおよびFeをそれぞれ3重量部添加してなる溶射用材料を示している。これは、以下の表においても同様の表示である。

【0019】

【表1】

No.	溶射用材料成分組成	皮膜の評価結果		備考
		亜鉛の侵入深さ ( $\mu\text{m}$ )	外観変化	
1	WC(94)-Co(6)/Al(3)-Fe(3) 合金	4以下	異常なし	適合例
2	WC(88)-Co(12)/Al(4)-Fe(4) 合金	6以下	異常なし	
3	WC(83)-Co(17)/Al(4)-Fe(6) 合金	8以下	異常なし	
4	W <sub>6</sub> SiC <sub>2</sub> (85)-Ni(10)-Co(5)/Al(4)-Fe(6) 合金*	6以下	異常なし	
5	WC(63)-Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> (20)-Co(17)/Al(5)-Fe(5) 合金	5以下	異常なし	
6	WC(85)-Cr(5)-Co(10)/Al(2)-Fe(5) 合金	10以下	異常なし	
7	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> (89)-Cr(8)-Fe(3)/Al(2)-Fe(3) 合金	10以下	異常なし	
8	WC(94)-Co(6)	皮膜貫通	異常なし	比較例
9	WC(88)-Co(12)	皮膜貫通	異常なし	
10	WC(83)-Co(17)	皮膜貫通	異常なし	
11	W <sub>6</sub> SiC <sub>2</sub> (85)-Ni(10)-Co(5)	皮膜貫通	異常なし	
12	WC(63)-Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> (20)-Co(17)	皮膜貫通	局部破壊	
13	WC(85)-Cr(5)-Co(10)	皮膜貫通	局部破壊	
14	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> (89)-Cr(8)-Fe(3)	皮膜貫通	局部破壊	
15	自溶合金 (MFSCo1)	皮膜貫通	局部破壊	
16	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)	皮膜貫通	局部破壊	

(\*) Al-Fe合金の含有量(重量部)は、非酸化物系サーメット100重量部に対する外枠量の数字である。  
サーメットはwt%表示である。

【0020】この表1から明らかなように、比較例のAl-Fe合金を含まない溶射材料を用いて形成した皮膜(No.8~14)では、熔融亜鉛の侵食によって皮膜が局部的に破壊されたり(No.12~14)、局部破壊には至らないものの、100 $\mu\text{m}$ 厚さの皮膜は完全に貫通し、亜鉛が母材表面にまで達しているのが認められた。また、自溶合金(No.15)は局部的ながら熔融亜鉛による侵食を受けて母材が露出し、母材成分と亜鉛の反応生成物(Fe-Zn合金)が成長し、これに浴中の亜鉛がさらに付着し、コブ状を呈していた。さらにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜(No.16)では、貫通気孔部から亜鉛が侵入するとともに、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の局部剥離が認められた。これに対し、本発明のAl-Fe合金を含む溶射皮膜は、いずれも亜鉛の侵入を表面層から10 $\mu\text{m}$ 以下に抑制され、外観的にも異常は認められず、健全な状態を維持していた。

#### 【0021】実施例2

WC88%-Co12%組成の100重量部のサーメット粉末に、

30 Al(60%) - Fe(30%) - Zn(10%) 合金粉末を20重量部となるように混合した後、NH<sub>4</sub>ClとAlCl<sub>3</sub>混合物を添加し、これをアルゴンガス雰囲気中で800℃、3時間加熱して焼結した。このような処理を施した溶射材料は、WC-Co-Al-Feから構成され、この材料を用いて高速ガス炎溶射法によってSS41の丸棒(直径12×長さ200mm)を母材として150 $\mu\text{m}$ 厚さの皮膜を形成させた。その後この皮膜を、Al添加量を0.1~10%の範囲に制御したZn浴中に20日間浸漬して引き上げ、溶射皮膜の外観変化を観察するとともに、皮膜を切断し、X線マイクロアナライザーによって皮膜中への亜鉛の拡散浸透深さを調査した。また、比較材として、無処理のWC(88%)-Co(12%)皮膜、自溶合金皮膜(MFSCo1)およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜についても同条件でAl添加Zn浴中へ浸漬した。この試験結果を表2に示す。

#### 【0022】

【表2】

No.	溶 射 材 料	Zn-Al合金 のAl量 (*)	浸漬温度 (℃)	皮膜の評価結果		備 考
				亜鉛の侵入深さ ( $\mu\text{m}$ )	外観変化	
1	Al-F-Zn合金添加	0.1	480	5以下	異常なし	適 合 例
2	加熱処理をした	3.0	480	5以下	異常なし	
3	WC(88)-Co(12) 粉末	10.0	510	9以下	異常なし	
4	WC(88)-Co(12) 粉末	0.1	480	9以下	異常なし	比 較 例
5		3.0	480	30以下	局部剥離	
6		10.0	510	40以下	局部剥離	
7	自溶合金 (MFS Co1)	0.1	480	皮膜貫通	破壊大	
8		3.0	480	皮膜貫通	破壊大	
9		10.0	510	皮膜貫通	破壊大	
10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)	3.0	480	皮膜貫通	破壊大	

(\*) サーマット100 重量部に対する外枠のAl含有量(重量部表示)を示す。

【0022】同表から明らかなように、自溶合金(No. 7～9)およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶射皮膜(No. 10)は、いずれも熔融金属による皮膜の破壊が激しく、耐熔融亜鉛性に乏しいことが判明した。また、WC88%-Co12%(No. 4～6)皮膜は、耐熔融亜鉛性には良好な抵抗性を示したが、高温の亜鉛浴から空气中へ引き上げた際の急激な冷却作用に伴う熱衝撃によって、皮膜が局部的に剥離する現象が発生するとともに、皮膜内部への亜鉛の侵入深さも、適合例に比べ大きいことが確認された。これに対し、本発明の皮膜は健全な状態を示し、また、亜鉛の侵入も軽微であった。

#### 【0023】実施例3

ZrB<sub>4</sub>, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C, NbC の単体あるいはその混合物ならびにCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (78%)-Cr(15%)-Fe(7%)合金からなるサーメットに、それぞれAl(60%)-Fe(40%)合金粉末を、サーメット 100重量部に対して4重量部となるように添加して良く攪拌した後、NH<sub>4</sub>Cl, AlCl<sub>3</sub>混合物を 0.1%添加し、アルゴンガスを通しつつ 750℃, 2時間加熱して焼

結させた。この粉末を溶射材料として、減圧プラズマ溶射法によって実施例1と同じ鋼棒に 100 $\mu\text{m}$ 厚の皮膜を形成した後、480℃の熔融亜鉛中に12時間浸漬した後引き上げ、圧縮空気を吹きつけて冷却した。この浸漬と冷却の操作を5回繰返し、その都度、溶射皮膜の外観変化、特に皮膜に発生する局部剥離現象を観察した。

【0024】表3は、これらの結果を示したもので、本発明の皮膜(No. 1～6)は、いずれも3回の浸漬-冷却操作では全く剥離は認められず、皮膜表面への亜鉛の付着も僅少であった。5回の浸漬-冷却を繰返しても微小な剥離が1～2点確認されるのみであった。これに対し、比較例の皮膜(No. 7～12)では、初回の浸漬-冷却時から剥離が認められ、浸漬回数が増加するに従って、一段と剥離部が増え、かつ大きくなった。No. 9, 10, 11の皮膜は完全に剥離し、母材が露出する箇所が散見された。

【0025】

【表3】

No	溶 射 材 料 (*)	浸 漬 回 数 (注)					備 考
		1	2	3	4	5	
1	ZrB <sub>2</sub> /Al(60)-Fe(40) を4%添加	0	0	0	1	1	適 合 例
2	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> /Al(60)-Fe(40) を4%添加	0	0	0	2	1	
3	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> (80)-B <sub>4</sub> C/Al(60)-Fe(40) を4%添加	0	0	0	2	2	
4	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> (90)-NbC(10)/Al(60)-Fe(40) を4%添加	0	0	0	2	2	
5	ZrB <sub>2</sub> (90)-ZrC(10)/Al(60)-Fe(40) を4%添加	0	0	0	2	2	
6	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> (70)-Cr(15)-Fe(7)に Al(60)-Fe(40) を4%添加	0	0	0	0	1	
7	ZrB <sub>2</sub> (100)	2	3	4	4	5	比 較 例
8	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> (100)	3	2	5	2	5	
9	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> (90)-B <sub>4</sub> C(10)	3	2	10	11	20	
10	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> (90)-NbC(10)	2	8	15	10	15	
11	ZrB <sub>2</sub> (90)-ZrC(10)	2	10	7	12	13	
12	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> (70)-Cr(15)-Fe(7)	1	1	3	5	8	

(\*) Al-Fe合金の量は、セラミックスまたはサーメット 100重量部に対する外枠の重量部表示の数字である。  
セラミックスとサーメットは%表示の数字を示している。

#### 【0026】実施例4

図1に示した連続溶融亜鉛めっき装置のシンクロール(材質 JIS G3445(1983) S T K M13A)に、この発明にかかる溶射材料を用いて高速ガス炎溶射法およびプラズマ溶射法によって 150 $\mu$ m厚の皮膜を形成した。その後、これらの溶射皮膜を形成したロール類を用いて、470～480℃に維持した溶融亜鉛(JIS H2107(1957))に 0.1% Alを添加した浴で稼動させ、幅 900mm、厚さ0.22mmの鋼板を連続的に処理した。

【0027】なお、溶射用粉末材料の組成およびその製造法は次のとおりである。

- (1) WC(88%)-Co(12%)からなるサーメットの粉末に、Al(70%)-Fe(30%)の合金粉末を、サーメット 100重量部に対してAlが2重量部となるように添加してよく攪拌し、アルゴンガス中で 700℃、2時間加熱した。
- (2) WC(88%)-Co(12%)からなるサーメットの粉末に、Al(45%)-Fe(50%)-Zn(5%)の合金粉末を、サーメット 100重量部に対してAlが8重量部となるように添加してよく攪拌し、アルゴンガス中で 580℃、2時間加熱した。

(3) Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(80%)-Cr(15%)-Fe(5%)サーメット粉末に、Al(70%)-Fe(30%)の合金粉末を、サーメット 100重量部に対してAlが10重量部となるように添加し、アルゴンガス中で 750℃、2時間攪拌しつつ混合した。

(4) ZrB<sub>2</sub>セラミックスにAl(70%)-Fe(30%)の合金粉末を、セラミックス100重量部に対しAlが8重量部となるように添加し、アルゴンガス中で 750℃、2時間攪拌混合しながら加熱した。

上記の加熱後の粉末は、大きな粒子は再粉碎し、粒径が10～50 $\mu$ mとなるように調整し、溶射用材料とした。

【0028】また、比較のため、Al-Fe、Al-Fe-Zn合金を添加しない、上記(1)～(4)の粉末材料を用いて同様に 150 $\mu$ m厚の溶射皮膜を形成したロールを用いてめっき処理を行った。

【0029】上記の皮膜形成ロールを1週間運転させた後、浸漬ロールを引き上げて皮膜の外観変化を観察する操作を3回繰返した結果を、表4に示す。

【表4】



No	溶 射 材 料	溶射皮の外観			備 考
		浸漬回数			
		1	2	3	
1	WC(88)-Co(12) / Al(70)-Fe(30)を Alが2%となるように添加	◎	◎	○	適 合 例
2	WC(88)-Co(12) / Al(45)-Fe(50)-Zn(5)を Alが8%となるように添加	◎	◎	○	
3	Cr <sub>2</sub> C <sub>3</sub> (78) - / Al(70)-Fe(30)を Cr(15)-Fe(7) / Alが10%となるように添加	◎	○	○	
4	ZrB <sub>2</sub> / Al(70)-Fe(30)を Alが8%となるように添加	◎	○	○	
5	WC(88)-Co(12)	○	●	●	比 較 例
6	Cr <sub>3</sub> C(80)-Cr(15)-Fe(5)	○	●	⊗	
7	ZrB <sub>2</sub> (100)	●	⊗	⊗	

## &lt;備考&gt;

(1) 溶射材料欄の( )内の数値は、セラミックスおよびサーメットは%表示  
合金添加量はセラミックスまたはサーメット 100重量部に対する外枠の重  
量部表示の数字である。

## (2) 溶射皮膜の外観

- ◎ 健全
- 局部剥離の発生率 (1個以下/100 cm<sup>2</sup>)
- 局部剥離の発生率 (1~5個/100 cm<sup>2</sup>)
- ⊗ 局部的に皮膜破壊

【0030】同表から明らかなように、比較ロールの皮  
膜 (No. 5~7) は、亜鉛による顕著な侵食は認められな  
かったが、高温の熔融亜鉛中から引き上げられた際に発生  
する熱衝撃およびその逆に浴中へ浸漬される際の熱衝撃  
によって、皮膜に局部的な剥離現象が認められた。これ  
に対し、本発明の溶射皮膜は、いずれも亜鉛による侵食  
に耐えるとともに、局部剥離現象も殆ど認められず、健  
全状態を維持していた。これは、硬質、脆弱な炭化物、  
硼化物粒子と共存するAl、Znなどの軟質成分が皮膜に韌  
性を付与し、熱衝撃に対しても優れた性能を発揮したた  
めと考えられる。(本実施例で用いたAl-FeおよびAl-  
Fe-Zn合金には、それぞれ未反応のAlおよびZnが含まれ  
ている。)

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によるAl-  
FeまたはAl-Fe-Zn合金を添加した溶射用粉末材料を用  
いて形成した皮膜は、熔融亜鉛および熔融亜鉛-アルミ  
ニウム合金浴中において優れた耐熔融金属性と熱衝撃性

を発揮する。従って、この材料を溶融めっき設備に利用  
したような場合、長期連続運転が可能となり、設備の保  
守点検費の節減および生産コストの低減が期待できる。  
また、この溶射材料によって得られる溶射皮膜のロール  
材質の保護作用によって、熔融金属中へのロール材質成  
分の溶出と、それによる汚染が抑制されるため、熔融金  
属成分の組成が安定し、品質のよいめっき鋼板を安定し  
た状態で生産できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、熔融亜鉛めっき浴槽およびこれに付属  
する各種ロール類、部材の配設状態の模式図である。

## 【符号の説明】

- |           |         |
|-----------|---------|
| 1 溶融亜鉛浴   | 2 シンクロー |
| 3 サポートロール | 4 めっき用鋼 |
| 5 ガイドロール  | 6 噴射ノズル |

【図1】

